云 南 植 物 研 究 1997; 19(4): 429～432
Acta Botanica Yunnanica

急尖绣线菊的二萜生物碱成分*

聂晶磊 郝小江**

(中国科学院昆明植物研究所，昆明 650204)

摘要 从急尖绣线菊(*Spiraea japonica* var. *acuta* Yu)根中分离鉴定了 8 个生物碱成分，其中 6 个为已知的绣线菊碱 A, B, C, D, P 和 Q,另 2 个为新成分绣线菊碱 T 和 U, 经波谱解析和化学转化方法测定了各自的化学结构.

关键词 急尖绣线菊, 绣线菊碱 T, 绣线菊碱 U

DITERPENE ALKALOIDS FROM SPIRAEA JAPONICA VAR. ACUTA

Nie Jinglei, Hao Xiaojiang[1]

(*Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences,* Kunming 50204)

Abstract Two new diterpene alkaloids spiramine T and U, together with six known spiramine A, B, C, D, P and Q, were isolated from *Spiraea japonica* var. *acuta* Yu. Their chemical structures were elucidated by chemical and spectral means.

Key words *Spiraea japonica* var. *acuta,* Spiramine T, Spiramine U

急尖绣线菊(*Spiraea japonica* var. *acuta* Yu)为粉花绣线菊(*Spiraea japonica* L.f.)的一变种, 产于云南丽江地区, 是作者研究的粉花绣线菊复合群植物中分布在最西部的一个变种。从急尖绣线菊提取物的总生物碱部分共分离到 8 个 atisine 型二萜生物碱, 其中 6 个经波谱解析并与标准品对照,分别鉴定为绣线菊碱 A(1), B(2), C(3), D(4)(Hao *et al,* 1987), P(5)和 Q(6)(Hao *et al,* 1995), 其余新生物碱经波谱解析和化学转化测定了化学结构, 分别命名为绣线菊碱 T(7)和 U(8)。

绣线菊碱 T(spiramine T)(7): 无色针晶, mp 183～185℃, $[\alpha]_D$-151.6° (c 0.67, $CHCl_3$), 高分辨质谱示其分子量为 417.2521, 由此求得其分子式为 $C_{24}H_{35}O_5N$(计算值: 417.2515), 不饱和度为 8。碱 T 的核磁共振氢谱和碳谱表明其具有 atisine 型二萜生物碱的分子骨架, 质谱中的主要碎片峰有: m／z 417(M), 400(M-OH), 374(M-$COCH_3$); 碱 T 分子中具有恶唑环〔δ_H4.05(1H, br.s, H-19), 2.96, 2.99(各 1H, m, H2-21), 3.79, 3.82(各 1H, m, H2-22), 4.77(1H, br.s, H-20),C_7-C_{20} 醚键 3.55(1H, d, J=4.5Hz,H-7)〕, 一个仲乙酰氧基〔δ_H: 2.02(3H, s),5.26(1H, br.s); ν: 1720cm^1〕。C_{19} 的构型可根据其核磁共振氢谱(δ_H: 3.8 左右为 S 构型的 H-19, 4.2 左右为 R 构型的 H-19)及碳谱;〔δ_C91(d, C_{19}),83(d, C_{20})为 R 构型; δ_C95(d, C_{19}), 86(d, C_{20})为 S 构型(Node *et al,* 1990)〕来判断, 故知碱 T 的 C_{19} 为 R 构型. 而乙酰氧基的偕氢为 β 构型的 H-15, 这可由其碳谱中 δ_C70.0(d,C_7)判断, 即与碱 B(2)是一致的(Hao *et al,* 1987)。与通常的 atisine 型生物碱不同, 碱 T 不存在环外双键, 取而代之的是存在一叔甲基〔δ_H1.27(3H, s);δ_C30.1(q)〕及一叔羟基

*国家杰出青年科学基金资助 (35925025) **通讯联系人

1997-05-23 接受发表

〔δ_C73.7(s)〕, 这是由于通常的环外双键按马氏规律水和加成所致, 与碱 P(5)和碱 Q(6)类似(Hao *et al*, 1995). 如与二者的 C_{16} 和 C_{17} 的碳谱信号比较〔碱 P:δ_C72.6(C_{16}), 31.3(C_{15}); 碱 Q:δ_C73.8(C_{16}), 30.1(C_{17}), 碱 T 的 C_{16} 信号与碱 Q 相近, 即其 C_{16} 应为 S 构型。

绣线菊碱 U(spiramine U)(8):无色针晶, mp 216～218℃, $[\alpha]_D$－120.9° (c 0.86,$CHCl_3$), 高分辨质谱示其分子量为 417.2538,由此求得其分子式为 $C_{24}H_{35}O_5N$(计算值: 415.2515),不饱和度为 8, 即为碱 T 的同分异构体。波谱分析表明, 碱 U 与碱 T 具有相同的取代基, 即恶唑环、C_7－C_{20} 醚键、一仲乙酰氧基及一叔羟基、两个叔甲基, 但碱 U 的 C_{19} 构型为 S, 其核磁共振谱特征信号为 δ_H3.84(1H, br.s, H－19), δ_C94.8(d,C_{20})(Node *et al,* 1990);C_{16} 的构型判断为 R, 其核磁共振特征信号为 δ_H1.70(3H, s, H3－17), δ_C71.3(s,C_{16}), 31.9(q, C_{17})(Hao et al, 1995)。上述判断由以下化学转化得以证明: triol(9)(Node *et al,* 1990)在醋酸汞的水溶液中加热回流, 再经硼氢化钠还原可得到符合马尔科夫尼科夫加成规律的水合衍生物 tetraol－1(10)及 tetraol－2(11), 碱 P 与碱 U 经硼氢化钠还原后得到 tetraol－1, 由此证明碱 U 的 C_{16} 构型为 R; 而碱 Q 与碱 T 经硼氢化钠还原后得到同一产物 tetraol－2, 因而证明碱 T 的 C_{16} 构型为 S。其结果见图。

(1) R=Ac
(2) R=H

(3) R=Ac
(4) R=H

(9)

(5) R1=Me, R2=OH
(6) R1=OH, R2=Me

(7)

(8)

(10)

(11)

滇西丽江产的急尖绣线菊与大理产的裂叶绣线菊(*S. japonica* var.*incisa* Yu)化学成分的特征是其主要成分皆为绣线菊碱 A, B 或 C, D 的水加成产物, 野外考察时可发现在同株上具有不同变种的形态特征, 并且

在毛被的有无(被认为是分变种的主要特征之一)的性状上过渡明显，再考虑到其分布区相互重叠等因素，建议将此二变种归并为一变种。

实验部分

微量熔点仪测定熔点，温度未经校正。IR 使用 PE-577 型测试，KBr 压片。^{13}C NMR, ^{1}H NMR 使用 Bruker-400,以 TMS 为内标。MS 使用 VG Autospec 300 质谱仪测定。

急尖绣线菊样品采自云南丽江老君山河源林场，标本由本所分类室孙航博士鉴定。其干根粉末 5 kg,以 95%乙醇冷浸一周，经减压浓缩除去乙醇得浸膏 850 g,将其用 3%盐酸溶解，酸液分别用石油醚-苯(1：1)萃取 3 次以脱脂，再用 NaOH 水溶液碱化至 pH = 11 左右后，用氯仿萃取 3 次，氯仿萃取液经水洗至中性，无水硫酸钠干燥,减压浓缩得总生物碱部分 35 g. 总碱经硅胶 H 减压短柱层析，分别以不同比例的石油醚-丙酮-二乙胺洗脱，分别得到绣线菊碱 A(1)(50 mg), B(2)(40 mg), C(3)(25 mg), D(4)(20 mg), P(5)(230 mg), Q(6)(250 mg), T(7)(1 200 mg)和 U(8)(1000 mg)。

表 1　生物碱 7,8,10 和 11 的^{13}C NMR(400Hz, in C_5D_5N, TMS)

Table1　^{13}C NMR data for alkaloids 7, 8, 10 and 11(400Hz, in C_5D_5N, TMS)

C	7	8	10	11
1	33.8 t	40.7 t	39.3 t	39.7 t
2	22.7 t	21.9 t	22.4 t	22.9 t
3	45.4 t	48.3 t	40.8 t	41.1 t
4	36.2 s	36.9 s	33.6 s	33.4 s
5	41.2 d	43.7 d	47.4 d	47.8 d
6	26.5 t	27.2 t	15.1 t	13.7 t
7	70.0 d	71.1 d	84.9 d	81.4 d
8	34.7 s	35.4 s	41.0 s	41.5 s
9	38.3 d	39.6 d	47.4 d	47.1 d
10	36.1 s	35.7 s	38.5 s	38.5 s
11	29.0 t	29.3 t	26.5 t	26.2 t
12	56.3 d	52.8 d	37.9 d	38.3 d
13	23.5 t	23.0 t	24.6 t	22.2 t
14	20.3 t	20.6 t	22.2 t	22.9 t
15	70.8 d	71.5 d	77.8 d	77.8 d
16	73.7 s	71.3 s	70.4 s	76.2 s
17	30.1 q	31.9 q	26.4 q	23.7 q
18	22.5 q	23.0 q	29.1 q	26.3 q
19	91.4 d	94.8 d	59.6 d	60.1 d
20	83.1 d	85.6 d	53.6 d	53.4 d
21	47.3 t	51.3 t	58.7 t	58.0 t
22	64.9 t	63.5 t	62.4 t	60.6 t
23	169.6 s	169.6 s		
24	21.3 q	21.1 q		

6 个已知生物碱分别经核磁共振氢谱、质谱、红外光谱及与标准品对照进行了鉴定。

绣线菊碱 T(spiramine T)(7): $C_{24}H_{35}O_5N$, 无色针晶(石油醚-丙酮-二乙胺), mp 183～185℃, $[\alpha]_D$-151.6°(c 0.67, $CHCl_3$), 高分辨质谱：417.2538(M);EIMS m/z: 417(M, 100), 400(10), 389(17), 374(75), 105(70); IR(KBr)ν: 3520, 2960, 1720, 1250, 1090, 920 cm^{-1}; ^{1}H NMR δ(ppm, C_5D_5N):5.26(1H, m,

H-15β), 4.77(1H, br.s, H-20), 4.05(1H, br.s, H-19), 3.82, 3.79(各 1H, m, H2-22), 3.55(1H, d, J=4.6Hz,H-7β), 2.99, 2.96(各 1H, m, H2-21), 2.02(3H, s,H3-24), 1.27(3H, s, H3-17), 0.88(3H, s, H3-18).

绣线菊碱 U(spiramine U)(8): $C_{24}H_{35}O_5N$, 无色针晶(石油醚-丙酮-二乙胺), mp 216～218℃ $[\alpha]_D$-129.9° (c 0.86, $CHCl_3$), 高分辨质谱: 417.2515(M); EIMS m/z: 417(M,100), 400(10), 389(40), 374(56), 72(42); IR(KBr)ν: 3520, 3400, 2920, 1720, 1030, 750 cm^{-1}; ^1H NMR δ(ppm, C_5D_5N):5.53(1H, m, H-15β), 4.60(1H, br.s, H-20), 3.84(1H, br.s, H-19), 3.71, 3.35(各 1H, m,H2-22), 3.79(1H, d, J=4.6Hz, H-7β), 3.30, 3.12(各 1H, m, H2-21), 1.96(3H, s, H3-24), 1.70(3H, s, H3-17), 1.24(3H, s, H3-18).

triol(9)的羟汞化-还原反应: 取 $Hg(OAc)_2$(500 mg, 1.567 mmol/L)溶于 15 mL 水中, 滴加 triol 的 THF 溶液(500 mg, 1.365 mmol/L, 溶于 15 mL THF 中), 加热加流 1 h 至反应液由黄色悬浮物变为无色澄清溶液, 然后加入 NaOH 的水溶液(300 mg、NaOH 溶于 5 mL 水中), 再加入 $NaBH_4$(100 mg, 2.645 mmol)粉末状固体, 反应 2 min 后, 过滤, 减压浓缩除去 THF, 用 $CHCl_3$ 萃取水液, $CHCl_3$ 层用水洗至中性, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 减压浓缩得粗产物 390 mg, 经硅胶 H 减压短柱层析, 以石油醚-丙酮-二乙胺(50∶15∶5)洗脱, 分别得到 tetraol-1(10)50 mg 及 tetral-2(11)150 mg。

碱 P(5), U(8)和 Q(6), T(7)按常规方法在 MeOH 溶液中用 $NaBH_4$ 还原分别得到 tetraol-1(10)和 tetrol-2(11), 并经 TLC, M 和 IR 鉴定。

tetraol-1(10): $C_{22}H_{37}O_4N$,EIMS m/z: 379(M, 10), 362(5), 348(100); IR_{max}^{KBr}ν: 3400, 3200, 2950 cm^{-1}; ^1H NMR δ(ppm, C_5D_5N): 4.18(1H,m,H-15β), 3.39(2H, m, H2-22), 3.90(1H, d, m, H-7β), 1.41(3H, s, H3-17), 0.80(3H,s,H3-18)。

tetraol-2(11): $C_{22}H_{37}O_4N$, 无色针晶, mp 201～205°C, $[\alpha]_D$-86.6° (c 0.41, $CHCl_3$), EIMS m/z: 379(M, 35), 362(15), 348(100); 330(35), IR_{max}^{KBr}ν: 3400, 2950 cm^{-1}; ^1H NMR δ(ppm, C_5D_5N): 4.50(1H, m, H-15β), 3.64(2H, m, H2-22), 3.71(1H, d, m, H-7β), 1.22(3H, s, H3-17), 0.76(3H, s, H3-18)。

致谢 本所分类研究室孙航博士鉴定植物标本。

参 考 文 献

Hao X J, Node M, Taga T *et al*, 1987. The structures of four new diterpene alkaloids, spiramine A, B, C and D. *Chem Pharm Bull*, **35**(4): 1670～1672

Hao X J, Hong X, Yang X S *et al*, 1995. Diterpene alkaloids from roots of *Spiraea japonica*. *Phytochemistry*, **38**(2): 545～547

Node M, Hao X J, Zhou J *et al*, 1990. Spiramine A, B, C and D, New diterpene alkaloids from *Spiraea japonica* var. *acuminate* Franch. *Heterocycles*, **30**(1): 635～643